

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第9期

Vol.37 No.9

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

1960~2013年我国霾污染的时空变化 符传博, 唐家翔, 丹利, 何媛 (3237)

太原大气颗粒物中水溶性无机离子质量浓度及粒径分布特征 王璐, 温天雪, 苗红妍, 高文康, 王跃思 (3249)

石家庄秋季一次典型霾污染过程水溶性离子粒径分布特征 刘景云, 刘子锐, 温天雪, 魏俊龙, 黄小娟, 乔宝文, 王莉莉, 杨洋, 徐仲均, 王跃思 (3258)

南京北郊大气颗粒物的粒径分布及其影响因素分析 吴丹, 曹双, 汤莉莉, 夏俊荣, 陆建刚, 刘刚, 杨孟, 李凤英, 盖鑫磊 (3268)

南京北郊黑碳气溶胶污染特征及影响因素分析 肖思晗, 于兴娜, 朱彬, 何稼祺 (3280)

上海崇明地区大气分形态汞污染特征 李舒, 高伟, 王书肖, 张磊, 李智坚, 王龙, 郝吉明 (3290)

三峡库区典型农田系统大气汞浓度及不同自然界面释汞通量 王永敏, 赵铮, 孙涛, 王娅, 薛金平, 张成, 王定勇 (3300)

长白山背景站大气 VOCs 浓度变化特征及来源分析 吴方堃, 孙杰, 余晔, 唐贵谦, 王跃思 (3308)

铅冶炼厂无组织排放源不同颗粒物中铅含量特征 刘大钧, 汪家权 (3315)

祁连山东段降水的水化学特征及离子来源研究 贾文雄, 李宗省 (3322)

三峡库区(重庆—宜昌段)沉积物中钒的污染特征及生态风险评价 郭威, 殷淑华, 徐建新, 徐东昱, 高丽, 郝红, 高博 (3333)

太湖不同富营养化水域磷的分布特征及其环境影响因素 车霏霏, 王大鹏, 甄卓, 颜昌宙, 王灶生 (3340)

太湖表层沉积物中 PPCPs 的时空分布特征及潜在风险 张盼伟, 周怀东, 赵高峰, 李昆, 刘巧娜, 任敏, 赵丹丹, 李东佼 (3348)

岩溶地下河系统中有机氯的分布特征与来源分析 张媚, 孙玉川, 谢正兰, 余琴, 徐昕 (3356)

西南典型岩溶地下河系统水文地球化学特征对比:以重庆市青木关、老龙洞为例 詹兆君, 陈峰, 杨平恒, 任娟, 张海月, 刘黛薇, 蓝家程, 张宇 (3365)

不同水源补给情形的溪流沟渠沉积物磷形态及释放风险分析 李如忠, 秦如彬, 黄青飞, 耿若楠 (3375)

滇池柱状沉积物磷形态垂向变化及对释放的贡献 李乐, 王圣瑞, 焦立新, 余佑金, 丁帅, 王跃杰 (3384)

荧光光谱结合平行因子分析研究夏季周村水库溶解性有机物的分布与来源 黄廷林, 方开凯, 张春华, 周石磊, 曾明正, 刘飞, 夏超, 丛海兵 (3394)

富营养化水体中黑水团的吸收及反射特性分析 张思敏, 李云梅, 王桥, 朱利, 王旭东, 温爽 (3402)

基于微生物生物完整性指数的地下水生态系统健康评价:以包钢稀土尾矿库周边地下水生态系统为例 安新丽, 陈廷廷, 赵晗, 张又弛, 侯艳伟, 蔡超 (3413)

于桥水库水源地水体沉积物重金属空间分异与景观格局的关系 王祖伟, 王玮玮, 侯迎迎, 包姗姗, 王子璐, 王倩倩 (3423)

人工湿地构型对水产养殖废水含氮污染物和抗生素去除影响 刘佳, 易乃康, 熊永娇, 黄朝峰 (3430)

共生细菌对盐生小球藻富集和转化硝酸盐的影响 许平平, 刘聪, 王亚, 郑燕恒, 张春华, 葛滢 (3438)

模拟水体硝态氮对黄菖蒲生长及其氮吸收的影响 王兵, 温春翔, 肖波 (3447)

对羟基联苯在黄河兰州段底泥上的吸附行为 周琦, 蒋煜峰, 孙航, 慕仲锋, 张振国, 展惠英 (3453)

多级 A/O 工艺强化处理城市污水的效果研究 尹子华, 盛晓琳, 刘锐, 陈吕军, 张永明 (3460)

某微污染源自来水厂的纳滤深度处理效果研究 吴玉超, 陈吕军, 兰亚琼, 刘锐 (3466)

Fe⁰-PRB 去除Cr(VI)反应动力学及影响机制 卢欣, 李森, 唐翠梅, 辛佳, 林朋飞, 刘翔 (3473)

EDTA-nSiO₂ 纳米颗粒对 Cd²⁺ 的吸附 蒋顺成, 秦睿, 李满林, 李荣华, 张增强, Amjad Ali, 梁文 (3480)

硝酸-PPy/AQDS 联合处理改善阳极性能的分析表征 沈伟航, 朱能武, 尹富华, 吴平霄, 张彦鸿 (3488)

人工合成水铁矿对含磷废水的吸附性能 崔蒙蒙, 王殿升, 黄天寅, 刘锋 (3498)

生物沸石人工湿地处理分散养猪冲洗水性能 牟锐, 沈志强, 周岳溪, 陈学民, 伏小勇, 谭蕾蕾, 瞿畏 (3508)

甘油基混合培养物合成 PHA 及其与 OUR 的关系 刘东, 张小婷, 张代钧, 曾善文, 卢培利 (3518)

光催化体系中噻虫胺降解动力学及机制 胡倩, 阳海, 石妮, 胡乐天, 易兵 (3524)

宁夏干旱地区工业区对农田土壤重金属累积的影响 王美娥, 彭驰, 陈卫平 (3532)

北方某大型钢铁企业表层土壤中多环芳烃污染特征与健康风险评价 董捷, 黄莹, 李永霞, 张厚勇, 高甫威 (3540)

红壤剖面重金属分布特征及对有机碳响应 贾广梅, 马玲玲, 徐殿斗, 成杭新, 周国华, 杨国胜, 罗敏, 路雨楠, 刘志明 (3547)

外源锌刺激水稻对土壤镉的累积效应 辜娇峰, 杨文骏, 周航, 张平, 彭佩钦, 廖柏寒 (3554)

改性生物炭材料对稻田原状和外源镉污染土钝化效应 杨兰, 李冰, 王昌全, 刘倾城, 张庆沛, 肖瑞, 李一丁 (3562)

生物淋滤联合类 Fenton 反应去除污染土壤中重金属的效果 周普雄, 严颀, 余震, 王跃强, 朱艺, 周顺桂 (3575)

长期石油污染对盐碱化土壤中微生物群落分子生态网络的影响 赵慧慧, 肖娴, 裴孟, 赵远, 梁玉婷 (3582)

应用 PLFA 法分析氮沉降对缙云山马尾松林土壤微生物群落结构的影响 曾清苹, 何丙辉 (3590)

三江平原不同退化阶段小叶章湿地土壤真菌群落结构组成变化 隋心, 张荣涛, 许楠, 刘赢男, 柴春荣, 王继丰, 付晓玲, 钟海秀, 倪红伟 (3598)

外源氮、硫添加对闽江河口湿地 CH₄、CO₂ 排放的短期影响 胡敏杰, 任鹏, 黄佳芳, 仝川 (3606)

模拟条件下侵蚀-沉积部位土壤 CO₂ 通量变化及其影响因素 杜兰兰, 王志齐, 王蕊, 李如剑, 吴得峰, 赵慢, 孙棋棋, 高鑫, 郭胜利 (3616)

太原晋祠地区果园土壤呼吸的年际变化及其温度敏感性 严俊霞, 郝忠, 荆雪镡, 李洪建 (3625)

生物炭对壤土土壤温室气体及土壤理化性质的影响 王月玲, 耿增超, 王强, 尚杰, 曹胜磊, 周凤, 李鑫, 刘福义, 张萍 (3634)

氮沉降对臭氧胁迫下青杨光合特性和生物量的影响 辛月, 尚博, 陈兴玲, 冯兆忠 (3642)

冠层辐射温度对冬小麦生态系统碳通量的影响 李洪建, 杨艳, 严俊霞 (3650)

堆肥过程水溶性有机物组成和结构演化研究 李丹, 何小松, 席北斗, 高如泰, 张慧, 黄彩红, 党秋玲 (3660)

酸碱改性活性炭及其对甲苯吸附的影响 刘寒冰, 杨兵, 薛南冬 (3670)

《环境科学》征订启事 (3517) 《环境科学》征稿简则 (3561) 信息 (3289, 3321, 3422)

EDTA-nSiO₂ 纳米颗粒对 Cd²⁺ 的吸附

蒋顺成¹, 秦睿¹, 李满林², 李荣华^{1*}, 张增强¹, Amjad Ali¹, 梁文¹

(1. 西北农林科技大学资源环境学院, 杨凌 712100; 2. 西北农林科技大学理学院, 杨凌 712100)

摘要: nSiO₂ 纳米颗粒是一种广泛应用的工程纳米材料, 为增加其对水溶液中 Cd²⁺ 的吸附性能, 采用接枝改性的方法制备出乙二胺四乙酸 (EDTA) 改性 nSiO₂ 纳米颗粒 (EDTA-nSiO₂), 并用透射电镜、氮气吸附-解吸、红外光谱和差热分析等手段对其进行了结构表征, 同时以其为吸附剂, 通过批处理实验法探讨了体系 pH、吸附时间、温度、离子强度等因素对 Cd²⁺ 吸附的影响, 并结合 X 射线能谱 (XPS) 分析对其吸附机制进行了分析. 结果表明, 以 EDTA 为改性剂, 可以成功制备出稳定性良好的 EDTA-nSiO₂ 纳米颗粒, 其对 Cd²⁺ 的吸附受体系 pH 控制; nSiO₂ 对 Cd²⁺ 的吸附量较小, EDTA 改性可增加 nSiO₂ 对 Cd²⁺ 的吸附作用, 随着 pH 的升高, Cd²⁺ 的吸附效果逐渐增强, 在 pH 大于 4.0 后逐渐趋于稳定. EDTA-nSiO₂ 对 Cd²⁺ 的吸附速率较快, 可在 1 h 内达到吸附平衡. EDTA-nSiO₂ 对 Cd²⁺ 的吸附为吸热的自发过程, 吸附等温线可用 Langmuir 模型描述. NaCl 浓度增加会导致 Cd²⁺ 的吸附量下降, 当体系 NaCl 浓度从 0 增加到 100 mmol·L⁻¹, Cd²⁺ 的最大吸附量从 0.433 mmol·g⁻¹ 降低至 0.294 mmol·g⁻¹. 0.1 mol·L⁻¹ HCl 是较为合适的吸附剂再生液, Cd²⁺ 洗脱率约 94.36%. 结合 pH、温度、离子强度、再生和 XPS 分析结果, 可以推测出 EDTA-nSiO₂ 对 Cd²⁺ 的吸附是包含有简单的物理吸附和离子交换过程, 并以化学络合为主的吸附过程. EDTA-nSiO₂ 是一种对水体 Cd²⁺ 具有较好吸附能力的工程纳米材料吸附剂.

关键词: EDTA; nSiO₂ 纳米颗粒; 改性; Cd²⁺; 吸附

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)09-3480-08 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.09.029

Adsorption Cd²⁺ from Solution by EDTA-modified Silicate Nanoparticles

JIANG Shun-cheng¹, QIN Rui¹, LI Man-lin², LI Rong-hua^{1*}, ZHANG Zeng-qiang¹, Amjad Ali¹, LIANG Wen¹

(1. College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100, China; 2. College of Science, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

Abstract: Silicate nanoparticles (nSiO₂) are a kind of widely used engineering material. In order to improve the Cd²⁺ adsorption ability, the EDTA-modified nSiO₂ nanoparticles were prepared by grafting method and characterized by TEM, N₂ adsorption-desorption, FTIR, and TGA. The effects of solution pH, contact time, temperature and ionic strength were examined. The adsorption mechanism was further investigated by XPS. The results showed that the EDTA-nSiO₂ nanoparticles possessed excellent stability, and were successfully prepared. Cd²⁺ adsorption was mainly controlled by solution pH. The raw nSiO₂ had limited Cd²⁺ adsorption ability, while the EDTA-modified nSiO₂ particles had significantly improved adsorption performance. At high pH, the Cd²⁺ adsorption rate increased and kept balance above pH 4.0. The Cd²⁺ adsorption was an endothermic spontaneous process which could be finished within 1 h. Langmuir model could be used to describe the adsorption isotherm. The temperature ranged from 293-313 K during the process, while the maximum adsorption was observed at higher temperature. Higher ionic strength could inhibit the Cd²⁺ adsorption. The Cd²⁺ adsorption decreased from 0.433 to 0.294 mmol·g⁻¹, when NaCl concentration varied from 0 to 100 mmol·L⁻¹. The desorption of Cd²⁺ from the EDTA-nSiO₂ nanoparticles was carried out with distilled water, 0.1 mol·L⁻¹ NaCl and 0.1 mol·L⁻¹ HCl. The maximum Cd²⁺ desorption of 94.36% was obtained at 0.1 mol·L⁻¹ HCl. Based on the results of thermodynamics, pH, ionic strength, and XPS analysis, it could be concluded that Cd²⁺ adsorption was a multiple process dominated by chemical chelating reaction, physical adsorption and ion exchange. This study indicated that the EDTA-nSiO₂ is an effective engineering nanomaterial that could be used in Cd²⁺ adsorption.

Key words: EDTA; nSiO₂ nanoparticle; modification; Cd²⁺; adsorption

环境污染是我国当前面临的一个主要问题, 来自于矿业开采、金属冶炼、农业生产等过程的含重金属废水、废渣等进入自然环境, 造成了严重的土壤和水体环境污染问题^[1]. 在众多的重金属污染物中, 由于镉 (Cd²⁺) 具有很强的生物毒性, 而受到广泛关注. 常见的离子交换、渗透、吸附、沉淀等方

法均能有效地去除水体 Cd²⁺ 污染物, 但由于吸附法的操作相对简单、吸附剂筛选丰富等优点, 而被认

收稿日期: 2016-03-01; 修订日期: 2016-04-13

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41101288)

作者简介: 蒋顺成 (1991~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为污染环境修复, E-mail: jiangshuncheng007@163.com

* 通讯联系人, E-mail: rh.lee@nwsuaf.edu.cn

为具有较大的应用潜力^[2]。为了推进吸附法的应用,诸多学者对活性炭^[3]、介孔碳^[4]、生物炭^[5]、沸石^[6]、壳聚糖^[7]、分子筛^[8]、植物残体^[9, 10]、矿物材料^[11, 12]等吸附 Cd²⁺ 的潜力做了大量的研究,但寻找高效的吸附剂仍然是推动吸附法应用的关键所在。

随着纳米技术的飞速发展,工程纳米材料因具有比表面积大、吸附能力强、易于功能化等优点,而被认为是一类潜在的污染物高效吸附材料^[13-15]。例如,温石棉改性碳纳米管对 Cd²⁺ 的吸附量达 39.23 mg·g⁻¹^[16], MgO 纳米颗粒对 Cd²⁺ 的最大吸附量达 2 294 mg·g⁻¹^[17], 丙烯酰胺功能化 TiO₂ 纳米颗粒对 Cd²⁺ 的吸附量达 2.87 mmol·g⁻¹^[18], 巯基改性石墨烯纳米颗粒对 Cd²⁺ 的吸附量可达 125 mg·g⁻¹^[19]。乙二胺四乙酸(EDTA)是一种优良的重金属离子络合剂,用其进行功能化修饰吸附材料具有良好的 Cd²⁺ 吸附能力。如 EDTA 改性聚丙烯腈纳米纤维对 Cd²⁺ 的吸附量可达 0.29 mmol·g⁻¹^[20], EDTA 修饰纳米磁球可吸附 Cu²⁺ 0.58 mmol·g⁻¹、Pb²⁺ 0.55 mmol·g⁻¹、Ni²⁺ 0.55 mmol·g⁻¹ 和 Cd²⁺ 0.45 mmol·g⁻¹^[21]。

nSiO₂ 是一类人工合成的化学结构稳定的二氧化硅纳米颗粒,与其他纳米材料相比,因其成本低廉、容易改造、生物相容、色度纯净等特点,而被广泛应用于化妆、药物、催化、光学和环境工程等诸多领域^[22]。虽然有一些学者以二氧化硅为基本模板原料,制备了对 Cd²⁺ 具有较强吸附能力的不同类型吸附材料^[23-26]。但采用 EDTA 为修饰剂进行 nSiO₂ 纳米颗粒改性的研究仍鲜见报道,有关 EDTA 改性 nSiO₂ 纳米颗粒(EDTA-nSiO₂)对水体 Cd²⁺ 的吸附特征和机制仍不清楚。为此,本研究在制备 EDTA-nSiO₂ 纳米颗粒的基础上,通过批处理实验法对其吸附水体 Cd²⁺ 的吸附特征和机制进行了探讨,以期控制水体 Cd²⁺ 污染提供新型纳米材料吸附剂,丰富二氧化硅纳米颗粒在吸附法中的应用。

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

1.1.1 试剂

nSiO₂ 纳米颗粒(纯度 99.9%)、3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES, 纯度 97%),均购于 Sigma-Aldrich 公司,无水乙醇、乙二胺四乙酸(EDTA)、二氯甲烷(DCM)、二氯亚砷(SOCl₂)、乙醚、丙酮、NaHCO₃、HCl、HNO₃、Cd(NO₃)₂ 和 NaCl 均为分析

纯,购于天津化学试剂公司,实验用水为去离子水。

1.1.2 仪器

Nexus FTIR 红外光谱仪(FTIR), JEOL 200CX 型高分辨透射电子显微镜(TEM), TOC-V CSH 型 TOC 分析仪, TriStar II 3020 型比表面积分析仪, Mastersizer 激光粒度仪, Kratos AXIS Ultra DLD 型 X 射线能谱仪(XPS), Euro Vector EA3000 型有机元素分析仪, 日立 Z-2000 型石墨炉原子吸收分光光度计。

1.2 实验方法

1.2.1 EDTA 改性 nSiO₂ 纳米颗粒的制备及表征

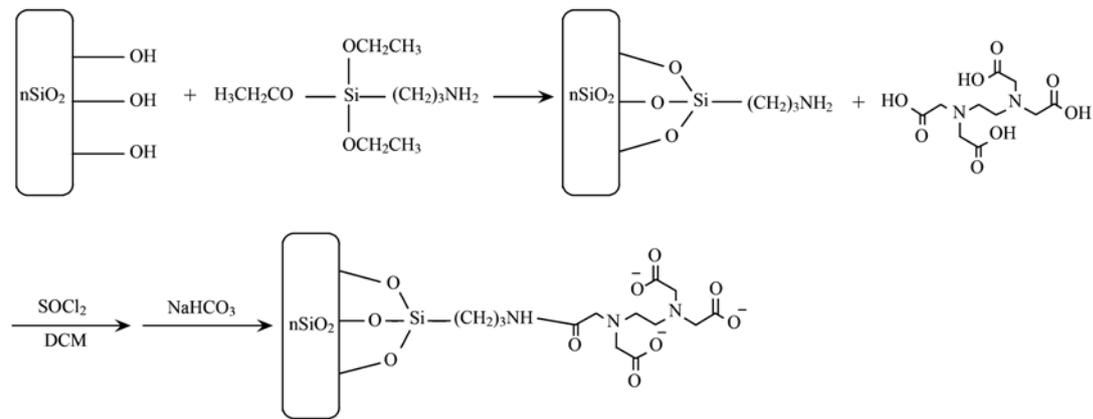
采用接枝法以图 1 流程示意进行 EDTA 改性 nSiO₂ 纳米颗粒的制备^[26]。具体为:将 nSiO₂ 于 393 K 真空干燥 12 h 后,称取 1.0 g nSiO₂ 于圆底烧瓶中,并加入 100 mL 无水乙醇,再加入 1 mL APTES, N₂ 保护回流 12 h 后,于 348 K 下用 100 mL 乙醚和二氯甲烷混合液(体积比 1:1)索氏提取 12 h,然后将样品放于真空干燥箱中 333 K 干燥 12 h,得到氨基化 nSiO₂ 纳米颗粒。然后将氨基化 nSiO₂ 纳米颗粒加入到含有 100 mL DCM 及 0.04 mol EDTA 的混合溶液中,并缓慢加入 0.04 mol SOCl₂,并于 N₂ 保护下室温反应 4 h。收集固体产物,并依次用少许的 DCM,丙酮,蒸馏水,0.1 mol·L⁻¹ NaHCO₃,蒸馏水和丙酮洗涤后,323 K 真空干燥过夜,得到 EDTA 改性 nSiO₂,记做 EDTA-nSiO₂。用 JEOL 200CX 型高分辨透射电子显微镜观察材料形貌。用 KBr 压片法,测定改性前后 nSiO₂ 颗粒的红外光谱图,测试次数 32 次,波数 400~4 000 cm⁻¹。用 Tristar II 3020 型比表面积测定仪测定材料的 N₂ 吸附-解吸曲线,测试温度为 77 K;通过 Brumauer-Emmett-Teller (BET) 法,计算样品的比表面积。激光粒度仪测试纳米颗粒的粒径。以 Mg K 为 X 射线源,以 285.0 eV 处 C1s 结合能为校正,进行 X 射线能谱分析(XPS)。

1.2.2 EDTA-nSiO₂ 对 Cd²⁺ 的吸附

采用批处理实验法,分别研究体系 pH、吸附时间、离子强度、浓度、温度等因素对 Cd²⁺ 吸附的影响。即将一定体积和浓度的 Cd²⁺ 溶液于 75 mL 聚乙烯离心管中控制好实验条件后,以未改性 nSiO₂ 为对照,加入一定量的 EDTA-nSiO₂,恒温振荡一定时间后,经 12 000 r·min⁻¹ 高速离心分离,0.10 μm 滤膜过滤,吸取 5 mL 滤液用日立 Z-2000 型石墨炉原子吸收分光光度计测定 Cd²⁺ 浓度。所有实验重复 3 次。

1.2.3 数据处理

根据吸附前后溶液中 Cd²⁺ 的浓度,按公式(1)

图1 EDTA-nSiO₂ 的制备流程Fig. 1 Preparation flowchart of EDTA-nSiO₂

计算吸附率(%),按公式(2)计算吸附量 q_e ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$).

$$\text{吸附率} = 100(c_0 - c_e)/c_0 \quad (1)$$

$$q_e = V(c_0 - c_e)/m \quad (2)$$

式中, c_0 和 c_e 分别为吸附前后溶液 Cd^{2+} 的浓度 ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), V 为 Cd^{2+} 溶液的体积(L), m 为吸附剂的质量(g). 表观热力学参数 ΔG^θ 、 ΔH^θ 和 ΔS^θ 的求取按公式(3)~(5)进行^[7]. 吸附剂对 Cd^{2+} 的吸附能力表征采用 Langmuir 模型 $q_e = q_{\text{max}} \cdot K_L \cdot c_e / [(1 + K_L \cdot c_e)]$ 和 Freundlich 模型 $q_e = K_F \cdot c_e^{1/n}$ 对吸附等温线进行拟合^[8].

$$K_b = q_e/c_e \quad (3)$$

$$\ln K_b = \Delta S^\theta/R - \Delta H^\theta/RT \quad (4)$$

$$\Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta \quad (5)$$

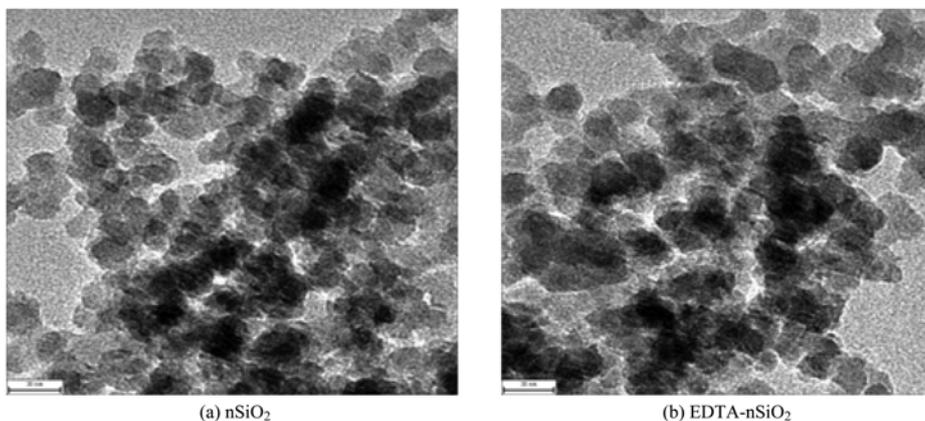
式中, K_L 为 Langmuir 常数, q_e 和 q_{max} 分别为吸附量和最大吸附量 ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), c_e 为吸附平衡时溶液 Cd^{2+} 的浓度 ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), K_F 与 n 分别为 Freundlich 模型常数, T 为温度(K), R 为气体常数, 取值

$8.314 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 EDTA-nSiO₂ 的表征

采用透射电子显微对 nSiO₂ 及 EDTA-nSiO₂ 的颗粒形貌进行观察(图2). 从图2可知,改性并未影响 nSiO₂ 纳米颗粒的球形结构,颗粒比较均匀. 图3是 nSiO₂ 和 EDTA-nSiO₂ 的红外光谱图. 从中可知, 3705 cm^{-1} 和 3446 cm^{-1} 处的吸收峰为来自—OH的振动峰^[7], 1635 cm^{-1} 处的吸收峰为 H₂O 的吸收峰^[8], 1107 cm^{-1} 处的吸收峰为 Si—O—Si 振动峰, 907 cm^{-1} 和 804 cm^{-1} 附近处的尖峰为 Si—OH 键振动峰^[23~25]. 与 nSiO₂ 相比, EDTA-nSiO₂ 在 2927 cm^{-1} 附近出现了 C—H 的吸收峰, 在 1558 cm^{-1} 处出现了尖锐的—NH 吸收峰, 1450 cm^{-1} 附近出现了—C=O 的伸缩峰^[23, 26]. 这暗示了 EDTA 被成功引入 EDTA-nSiO₂ 中. 元素分析表明, EDTA-nSiO₂ 中含 N 约 1.77%, 含 O 约 8.12%. N₂ 吸附-

图2 nSiO₂ 和 EDTA-nSiO₂ 的 TEM 照片Fig. 2 TEM images of nSiO₂ and EDTA-nSiO₂

解吸测试显示, nSiO₂ 和 EDTA-nSiO₂ 的比表面积分别为 103.8 m²·g⁻¹ 和 86.5 m²·g⁻¹. 激光粒度仪测试得出, nSiO₂ 的粒径 57.8 nm, EDTA-nSiO₂ 的粒径 69.4 nm 左右. 与 nSiO₂ 相比, EDTA-nSiO₂ 的比表面积变小, 粒径增加, 暗示了 EDTA 被成功引入 EDTA-nSiO₂ 中. 为表征 EDTA-nSiO₂ 的稳定性, 将 10 mg EDTA-nSiO₂ 分别投加到 pH 分别为 3.0 和 8.0 的去离子水中, 室温振荡 24 h 后测定上清液中的有机元素含量, 结果表明上清液中未检测到水溶性有机物, 这说明了 EDTA 和 nSiO₂ 的结合较为牢固. nSiO₂ 和 EDTA-nSiO₂ 的 TG 曲线结果表明(图 4), nSiO₂ 的失重主要发生在 100℃ 左右的水分挥发, 而 EDTA-nSiO₂ 的失重除了 100℃ 左右的水分挥发外, 还有在约 375℃ 左右的有机物燃烧失重^[9]. 这些结果均表明了本研究成功制备了具有良好稳定性的 EDTA-nSiO₂.

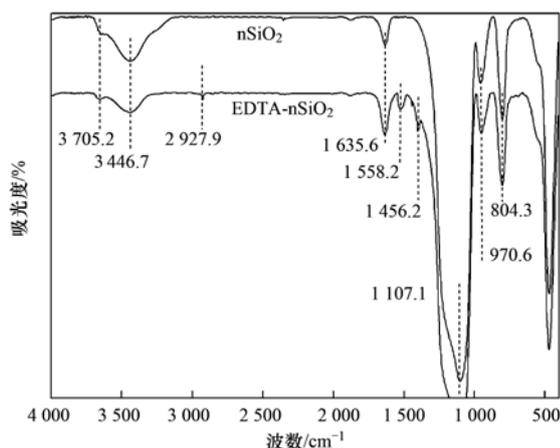


图 3 nSiO₂ 和 EDTA-nSiO₂ 红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectra of nSiO₂ and EDTA-nSiO₂

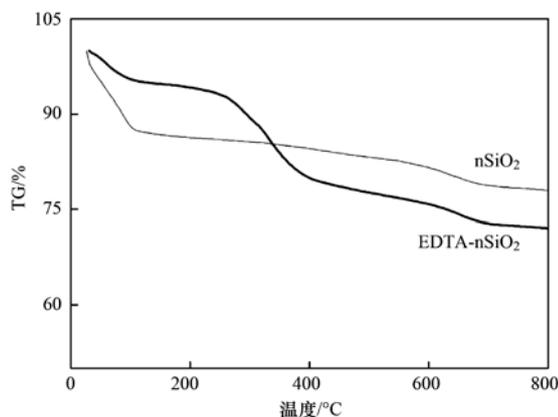


图 4 nSiO₂ 和 EDTA-nSiO₂ TG 曲线

Fig. 4 TG curves of nSiO₂ and EDTA-nSiO₂

2.2 pH 对 Cd²⁺ 吸附的影响

将一系列 25 mL 浓度 0.089 mmol·L⁻¹ 的 Cd²⁺

溶液用 0.1 mol·L⁻¹ HNO₃ 及 NaOH 调节 pH 2~8 后, 加入 10 mg EDTA-nSiO₂ 或 nSiO₂, 室温振荡 4 h. nSiO₂ 和 EDTA-nSiO₂ 在不同 pH 下对 Cd²⁺ 吸附的影响见图 5. 从中可知, 随着 pH 的增大, nSiO₂ 对 Cd²⁺ 的吸附率逐渐增加, 在 pH 6.96 后吸附率可达 20%. 而经过改性后, EDTA-SiO₂ 对 Cd²⁺ 的吸附率, 随着体系的 pH 增加, 呈现出先逐渐增大后趋于稳定的趋势, 在 pH ≥ 3.96 以后, 吸附率基本稳定在 99.2% 以上. 这是由于溶液 pH 对吸附过程有较大影响, pH 不仅会影响表面官能团的状态还会影响重金属离子在溶液中的存在形态. 水溶液中 Cd 主要以 Cd²⁺、Cd(OH)⁺、Cd(OH)₂⁰、Cd(OH)₂(s) 等形式存在^[7, 8]. 当 pH < 8.0 时, 溶液中主要以 Cd²⁺ 和 Cd(OH)⁺ 为主^[25]. 因此体系 pH 影响吸附剂和 Cd²⁺ 吸附的原因, 一方面是与不同 pH 条件下吸附剂的表面电荷特征有关, 另一方面与介质中重金属离子的化学形态有关^[7]. 由图 5 同样可见, 吸附平衡后溶液的 pH_f 的变化显示, nSiO₂ 和 EDTA-nSiO₂ 的零电荷点位具有较大差异. 一般认为, 在 pH 小于零电荷点位时, 带正电的金属离子能与 H⁺ 发生竞争吸附, 吸附剂表面的—OH 被质子化为—OH₂⁺, —NH 被质子化为 —NH₂⁺ 带正电, 从而和带正电的金属离子发生静电排斥, 导致吸附量较低; 当 pH 大于零电荷点位时, 由于不存在静电排斥, 因此吸附量增加^[7, 8]. 由于原始 nSiO₂ 纳米颗粒对 Cd²⁺ 的吸附率较低, 在后续试验中仅以 EDTA-nSiO₂ 为吸附剂进行研究, 并控制体系溶液 pH 4.3 左右.

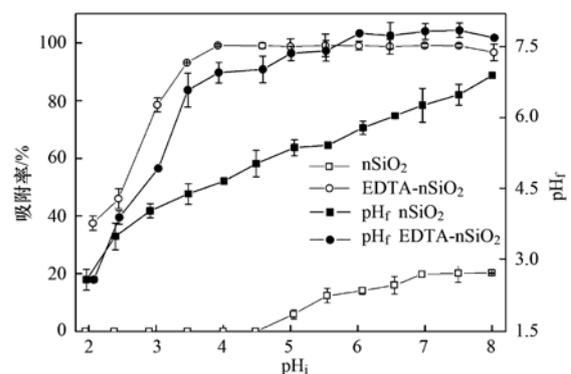


图 5 pH 对 Cd²⁺ 吸附的影响

Fig. 5 Effect of pH on Cd²⁺ adsorption

2.3 吸附时间和温度对 Cd²⁺ 吸附的影响

在吸附时间影响研究中, 将 250 mL 浓度分别为 0.089 mmol·L⁻¹ 和 0.889 mmol·L⁻¹ 的 Cd²⁺ 溶液调节 pH 4.3 后, 加入 100 mg EDTA-nSiO₂, 室温振荡 4 h. 结果发现, EDTA-nSiO₂ 对 Cd²⁺ 的吸附很迅速, 能

在 1 h 内达到吸附平衡(图 6). 为保证吸附剂对 Cd^{2+} 的吸附效率,后续实验中吸附时间选用 2 h.

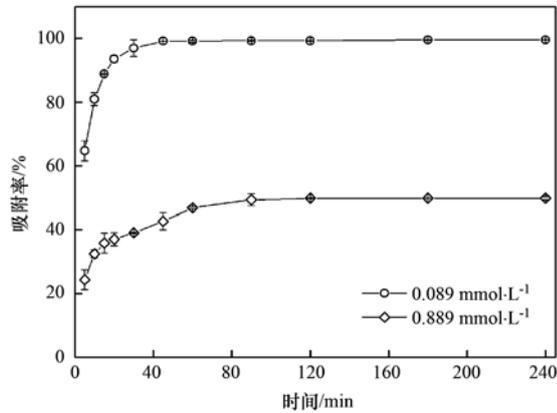


图 6 吸附时间对 Cd^{2+} 吸附的影响

Fig. 6 Effect of contact time on Cd^{2+} adsorption

为考察温度对 Cd^{2+} 吸附的影响,将 25 mL 浓度 $1.33 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 溶液调节 pH 4.3 后,加入 10 mg EDTA-nSiO₂, 分别于 293、298、303、308 和 313 K 下振荡 2 h. 温度对 EDTA-nSiO₂ 吸附 Cd^{2+} 的影响见图 7. 从中可知, EDTA-nSiO₂ 对 Cd^{2+} 的吸附率,随着温度的升高而增大,升高温度有利于反应的进行,表明 EDTA-nSiO₂ 对 Cd^{2+} 的吸附为吸热反应. 利用公式(3)~(5)进行吸附过程热力学参数进行计算,结果表明(表 1),热力学参数 ΔG^{θ} 为负值,说明该吸附过程自发进行; ΔH^{θ} 为正值,说明吸附过程吸热,升温有利于吸附进行,这也是化学吸附的特征之一^[7, 8, 23].

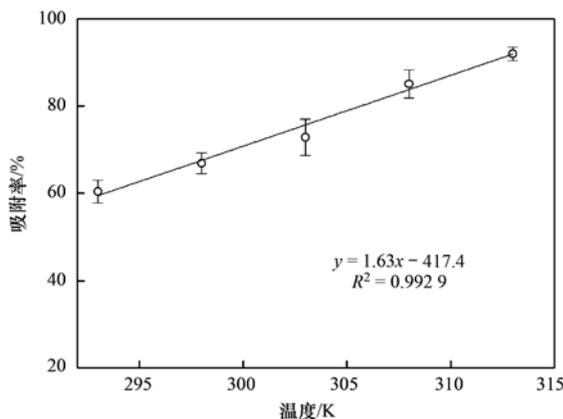


图 7 吸附温度对 Cd^{2+} 吸附的影响

Fig. 7 Effect of contact temperature on Cd^{2+} adsorption

2.4 溶液 Cd^{2+} 浓度及离子强度对吸附的影响

在浓度影响研究中,将 25 mL 浓度 $0.044 \sim 2.22 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 溶液调节至 pH 4.3 后,加入一定量的 NaCl 使溶液中 NaCl 浓度分别为 0、10 和

表 1 吸附热力学参数

Table 1 Adsorption thermodynamics parameters			
温度/K	$\Delta G^{\theta}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H^{\theta}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^{\theta}/\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$
293	-978.9	16 521.6	59.7
298	-1 277.5		
303	-1 576.2		
308	-1 874.8		
313	-2 173.5		

$100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 然后再加入 10 mg EDTA-nSiO₂, 室温振荡 2 h. 不同离子强度下, Cd^{2+} 初始浓度对吸附的影响见图 8. 从中可知, EDTA-nSiO₂ 对 Cd^{2+} 的吸附量随着 Cd^{2+} 初始浓度的增加而增大并逐渐趋于平衡,这是因为吸附剂表面的吸附位点在浓度低时并未完全吸附,随着浓度增加,吸附位点逐渐饱和,吸附的量则逐渐趋于定值^[23]. 用 Langmuir 及 Freundlich 模型对图 8 中的吸附数据进行拟合(表 2)可知, Langmuir 模型更适合于描述 EDTA-nSiO₂ 对 Cd^{2+} 的吸附等温线, Langmuir 模型的决定系数 R^2 均大于 0.99, 而 Freundlich 模型的决定系数 R^2 介于 0.77~0.87 之间. 这一结果和前人用不同吸附剂进行 Cd^{2+} 吸附的研究结果相类似(表 3). 本研究中, EDTA-nSiO₂ 对 Cd^{2+} 的最大吸附量高于氨基多孔硅球、MnO₂ 修饰碳纳米管、EDTA 聚丙烯腈纳米纤维和羧基活性炭等吸附剂,但低于功能化 SBA-15、氨基硫脲壳聚糖凝胶等,究其原因可能是多方面的. 首先,不同类型吸附剂的化学组成不同,因而吸附能力也有很大差异^[4, 10, 11]. 例如 Li 等^[7]所用的壳聚糖本身对 Cd^{2+} 的吸附性能就高于本研究所用的 nSiO₂. 其次,改性吸附剂中功能化官能团含量的高低,直接决定其吸附容量的大小^[7, 8]. 本研究中 EDTA-nSiO₂ 中含 N 约 1.77%, 含 O 约 8.12%; 而 Li 等^[7]所用的氨基硫脲壳聚糖凝胶中除含有

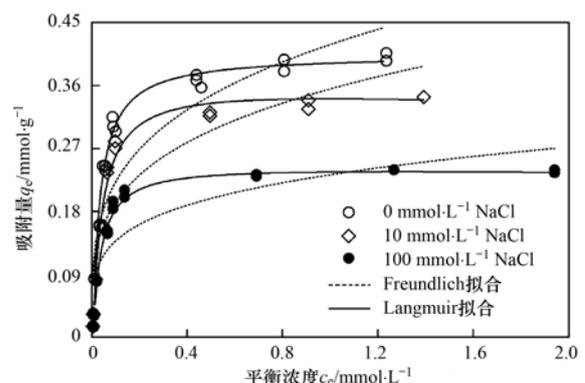


图 8 不同离子强度下 EDTA-nSiO₂ 对 Cd^{2+} 的吸附等温线

Fig. 8 Adsorption isotherms of Cd^{2+} adsorption by EDTA-nSiO₂ under different ion strengths

15.37% 的 N 外, 还有 5.33% 的 S. 另外, 吸附剂的比表面积大小也是影响其吸附性能的重要指标之一. 本研究中 EDTA-nSiO₂ 的比表面积 86.5 m²·g⁻¹, 而张萌等^[23]所用的 2N-SBA-15 比表面积高达 651 m²·g⁻¹, 李荣华等^[24]所用的 NH₂-SBA-15 比表面积高达 566 m²·g⁻¹, 且所含功能化官能团的含量也显著高于本研究中的 EDTA-nSiO₂. 本研究还

发现, 当体系 NaCl 浓度分别为 0、10 和 100 mmol·L⁻¹ 时, Cd²⁺ 的最大吸附量分别为 0.433、0.405 和 0.294 mmol·g⁻¹. NaCl 浓度增加会导致 Cd²⁺ 的吸附量下降, 这可能是由于 Na⁺ 的存在对 Cd²⁺ 的吸附产生了竞争作用, 吸附剂 EDTA-nSiO₂ 表面的有效吸附位点被 Na⁺ 占据, 从而导致 Cd²⁺ 吸附量下降^[7, 8, 25].

表 2 吸附等温线模型拟合参数

Table 2 Parameters of Langmuir and Freundlich models

NaCl/mmole·L ⁻¹	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_{\max}/\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	$K_L/\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$	R^2	$K_F/\text{mmol}^{1-1/n}\cdot\text{L}^{1/n}\cdot\text{g}^{-1}$	n	R^2
0	0.433	0.035	0.997 2	0.422	3.46	0.875 4
10	0.405	0.037	0.998 4	0.355	3.77	0.820 3
100	0.294	0.029	0.996 6	0.232	4.41	0.777 5

表 3 不同吸附剂对 Cd²⁺ 的吸附比较¹⁾Table 3 Comparison of Cd²⁺ adsorption with other reported adsorbents

吸附剂	温度/K	pH	吸附剂用量/g·L ⁻¹	$q_{\max}/\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$	文献
NH ₂ -SBA-15	298	7.0	1.0	0.70	[24]
巯基多孔硅球	298	4.5	3.0	0.14	[27]
氨基多孔硅球	298	4.5	3.0	0.28	[27]
生物炭	298	6	2.5	0.13	[28]
氨基硫脲壳聚糖凝胶	298	4.26	1.67	2.29	[7]
2N-SBA-15	298	4.26	0.5	0.90	[23]
EDTA 聚丙烯腈纳米纤维	298	6.0	2.0	0.29	[20]
磁性氧化石墨烯	298	6.0	1.0	0.81	[29]
羧基活性炭	298	—	2.0	0.11	[30]
活性污泥胞外聚合物	298	6.1	0.375	0.24	[31]
MnO ₂ 修饰碳纳米管	295	5.0	0.5	0.34	[32]
EDTA-nSiO ₂	298	4.3	0.4	0.433	本研究

1) 吸附模型为 Langmuir 模型

2.5 Cd²⁺ 的解吸及其吸附机制

将 100 mL 浓度分别为 0.089 mmol·L⁻¹ 的 Cd²⁺ 溶液调节 pH 4.3 后, 加入 40 mg EDTA-nSiO₂, 室温振荡 4 h. 经过高速离心分离, 滤膜过滤后测定上清液中残余的 Cd²⁺ 浓度, 计算吸附率; 残渣用去离子水洗数次后, 于 333K 真空干燥 6h, 然后分别加入 10 mL 去离子水、0.1 mol·L⁻¹ NaCl 和 0.1 mol·L⁻¹ HCl 溶液, 室温振荡 4 h 后, 经过高速离心分离, 滤膜过滤后测定上清液中残余的 Cd²⁺ 浓度, 计算不同条件下 Cd²⁺ 的洗脱率. 结果发现, 去离子水对 Cd²⁺ 的洗脱率约 3.07%, 0.1 mol·L⁻¹ NaCl 对 Cd²⁺ 的洗脱率约 8.12%, 而 0.1 mol·L⁻¹ HCl 溶液对 Cd²⁺ 的洗脱率可达 94.36%, 这说明 0.1 mol·L⁻¹ HCl 是较为合适的吸附剂再生液. 这可能是由于酸性溶液能促使吸附剂表面的—NH 和—OH 官能团发生质子化变为—NH₂⁺ 和—OH₂⁺, 从而通过静电排斥导致 Cd²⁺ 被洗脱.

从材料的表面物理性质上讲, 与原始 nSiO₂ 相比, 改性后 EDTA-nSiO₂ 的比表面积减小, 则表面能降低, 这会对材料的表面物理吸附效果产生不良影响. 但实际上 EDTA-nSiO₂ 对 Cd²⁺ 的吸附能力显著高于 nSiO₂. 结合体系 pH、浓度、温度、离子强度等因素对 Cd²⁺ 的吸附影响研究结果, 也可以推知物理吸附不占主导地位. 另外, 0.1 mol·L⁻¹ HCl 溶液对 Cd²⁺ 的洗脱率较高, 也说明了 EDTA-nSiO₂ 对 Cd²⁺ 的吸附不是简单的物理吸附和离子交换过程, 而是包含有化学络合参与的吸附过程. 对吸附 Cd²⁺ 前后的 EDTA-nSiO₂ 进行 XPS 分析, 结果如图 9 所示. 从中可知, 与吸附 Cd²⁺ 前的 EDTA-nSiO₂ 相比, 吸附 Cd²⁺ 后的 EDTA-nSiO₂ 颗粒表面存在 Cd²⁺, 且没有发生化学价态的变化. 进一步对吸附 Cd²⁺ 前后 EDTA-nSiO₂ 的 C1s、O1s 和 N1s 峰进行拟合分析可见, 与吸附 Cd²⁺ 前的 C1s 峰相比, 吸附后

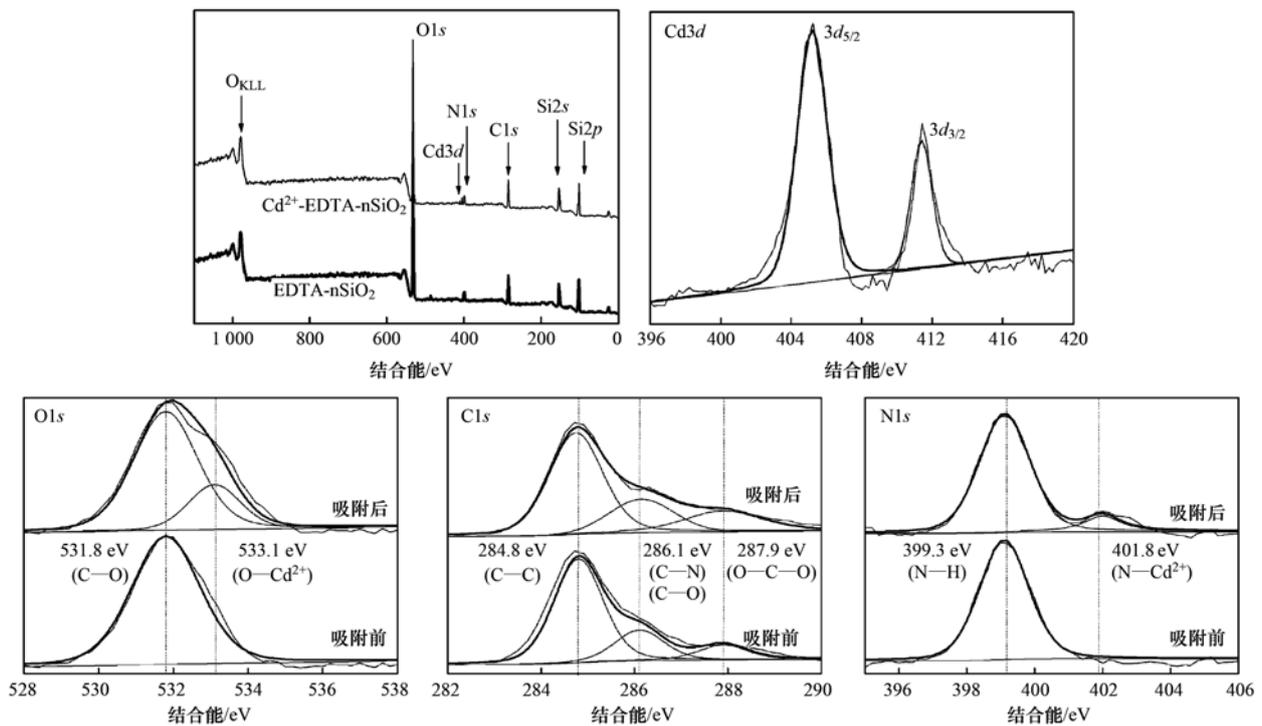


图9 吸附Cd(II)前后 EDTA-nSiO₂ 的 XPS 图谱

Fig. 9 XPS analysis of EDTA-nSiO₂ before and after Cd(II) adsorption

的 C—C 峰在 284.8 eV 的峰没有明显差异,而在 286.1 eV 和 287.9 eV 处的 C—N、C—O 和 O—C—O 峰则有一定增强,说明 EDTA-nSiO₂ 中的 C—N、C—O 和 O—C—O 官能团参与了 Cd²⁺ 的吸附^[7]. 吸附前后, N1s 在 399.3 eV 的 N—H 峰差异不显著;而吸附后,在 401.8 eV 处出现了明显的 N—Cd²⁺ 峰,说明 EDTA-nSiO₂ 中有部分—NH 官能团通过形成配合物的形式参与了 Cd²⁺ 的吸附^[26]. 吸附前后, O1s 在 531.8 eV 的 C—O 峰差异不显著;而吸附后,在 533.1 eV 处出现了明显的 O—Cd²⁺ 峰,说明 EDTA-nSiO₂ 中有部分—OH 官能团通过形成配合物的形式参与了 Cd²⁺ 的吸附^[7]. 基于以上研究结果,可以认为 EDTA-nSiO₂ 对 Cd²⁺ 的吸附是以化学络合为主的吸附过程.

3 结论

(1) 以 EDTA 为改性剂, nSiO₂ 纳米颗粒为原料,采用接枝的方法成功制备出了 EDTA-nSiO₂ 纳米颗粒.

(2) nSiO₂ 纳米颗粒对 Cd²⁺ 的吸附受体体系 pH 控制; nSiO₂ 对 Cd²⁺ 的吸附量较小, EDTA 改性可增加 nSiO₂ 对 Cd²⁺ 的吸附作用. EDTA-nSiO₂ 对 Cd²⁺ 的吸附能在 1 h 内达到平衡, 吸附等温线可用

Langmuir 模型描述,在 298 K 时对 Cd²⁺ 的最大吸附量约 0.433 mmol·g⁻¹, 吸附为吸热的自发过程,升温有利于 Cd²⁺ 的吸附, 介质离子强度增加会抑制 Cd²⁺ 的吸附. 0.1 mol·L⁻¹ HCl 是较为合适的吸附剂再生液, Cd²⁺ 洗脱率约 94.36%.

(3) EDTA-nSiO₂ 对 Cd²⁺ 的吸附是包含有简单的物理吸附和离子交换过程,并以化学络合为主的吸附过程.

参考文献:

- [1] Mahar A, Wang P, Li R H, *et al.* Immobilization of lead and cadmium in contaminated soil using amendments: a review[J]. *Pedosphere*, 2015, **25**(4): 555-568.
- [2] Purkayastha D, Mishra U, Biswas S. A comprehensive review on Cd(II) removal from aqueous solution[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2014, **2**: 105-128.
- [3] González P G, Pliego-Cuervo Y B. Adsorption of Cd(II), Hg(II) and Zn(II) from aqueous solution using mesoporous activated carbon produced from *Bambusa vulgaris striata* [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2014, **92**(11): 2715-2724.
- [4] Zeng G M, Liu Y Y, Tang L, *et al.* Enhancement of Cd(II) adsorption by polyacrylic acid modified magnetic mesoporous carbon[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **259**: 153-160.
- [5] Sun J K, Lian F, Liu Z Q, *et al.* Biochars derived from various crop straws: characterization and Cd(II) removal potential[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2014, **106**: 226-231.
- [6] 陈溪, 崔天顺, 邓晓军, 等. 改性沸石对镉(II)的交换性能

- 研究[J]. 工业安全与环保, 2015, **41**(4): 55-57.
- [7] Li M L, Zhang Z Q, Li R H, *et al.* Removal of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solution by thiosemicarbazide modified chitosan [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, **86**: 876-884.
- [8] Li R H, Zhang M, Yang Y T, *et al.* Adsorption of Pb(II) ions in aqueous solutions by common reed ash-derived SBA-15 modified by amino-silanes [J]. Desalination and Water Treatment, 2015, **55**(6): 1554-1566.
- [9] Deng S, Wang P, Zhang G S, *et al.* Polyacrylonitrile-based fiber modified with thiosemicarbazide by microwave irradiation and its adsorption behavior for Cd(II) and Pb(II) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, **307**(4): 64-72.
- [10] Cheng Q M, Huang Q, Khan S, *et al.* Adsorption of Cd by peanut husks and peanut husk biochar from aqueous solutions [J]. Ecological Engineering, 2016, **87**: 240-245.
- [11] Glatstein D A, Francisca F M. Influence of pH and ionic strength on Cd, Cu and Pb removal from water by adsorption in Nantoponite[J]. Applied Clay Science, 2015, **118**: 61-67.
- [12] Liu R P, Liu F, Hu C Z, *et al.* Simultaneous removal of Cd(II) and Sb(V) by Fe-Mn binary oxide: positive effects of Cd(II) on Sb(V) adsorption [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **300**: 847-854.
- [13] Sun W L, Jiang B F, Wang F, *et al.* Effect of carbon nanotubes on Cd(II) adsorption by sediments[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, **264**: 645-653.
- [14] Huang J Y, Wu Z W, Chen L W, *et al.* Surface complexation modeling of adsorption of Cd(II) on graphene oxides [J]. Journal of Molecular Liquids, 2015, **209**: 753-758.
- [15] Ihsanullah, Abbsa A, Al-Amer A M, *et al.* Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes; critical review of adsorption applications[J]. Separation and Purification Technology, 2016, **157**: 141-161.
- [16] Sun X L, Liu X G, Yang B J, *et al.* Functionalized chrysotile nanotubes with mercapto groups and their Pb(II) and Cd(II) adsorption properties in aqueous solution [J]. Journal of Molecular Liquids, 2015, **208**: 347-355.
- [17] Xiong C M, Wang W, Tan F T, *et al.* Investigation on the efficiency and mechanism of Cd(II) and Pb(II) removal from aqueous solutions using MgO nanoparticles [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, **299**: 664-674.
- [18] Sharma A, Lee B K. Cd(II) removal and recovery enhancement by using acrylamide-titanium nanocomposite as an adsorbent[J]. Applied Surface Science, 2014, **313**: 624-632.
- [19] Liu J, Du H Y, Yuan S W, *et al.* Synthesis of thiol-functionalized magnetic graphene as adsorbent for Cd(II) removal from aqueous systems [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, **3**(2): 617-621.
- [20] Chaúque E F C, Dlamini L N, Adelodun A A, *et al.* Modification of electrospun polyacrylonitrile nanofibers with EDTA for the removal of Cd and Cr ions from water effluents[J]. Applied Surface Science, 2016, **369**: 19-28.
- [21] Liu Y, Fu R Q, Sun Y, *et al.* Multifunctional nanocomposites Fe₃O₄@SiO₂-EDTA for Pb(II) and Cu(II) removal from aqueous solutions [J]. Applied Surface Science, 2016, **369**: 267-276.
- [22] Feng X, Fryxell G E, Wang L Q, *et al.* Functionalized monolayers on ordered mesoporous supports[J]. Science, 1997, **276**(5314): 923-926.
- [23] 张萌, 杨亚提, 秦睿, 等. 二胺基改性有序多孔 SBA-15 对溶液中 Cd²⁺ 离子的吸附研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(7): 2677-2685.
- [24] 李荣华, 岳庆玲, 孟昭福, 等. 氨基改性 SBA-15 有序介孔材料对 Cd(II) 的吸附热力学特征研究[J]. 环境科学学报, 2011, **31**(6): 1241-1247.
- [25] 秦睿, 王力, 张增强, 等. 以芦苇灰为硅源制备三胺改性 SBA-15 及其对溶液中 Cd²⁺ 的吸附[J]. 环境工程学报, 2014, **8**(10): 4393-4401.
- [26] Huang J, Ye M, Qu Y Q, *et al.* Pb(II) removal from aqueous media by EDTA-modified mesoporous silica SBA-15[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, **385**(1): 137-146.
- [27] Rostamian R, Najafi M, Rafati A A. Synthesis and characterization of thiol-functionalized silica nano hollow sphere as a novel adsorbent for removal of poisonous heavy metal ions from water; kinetics, isotherms and error analysis[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, **171**(3): 1004-1011.
- [28] 王震宇, 刘国成, Xing M, 等. 不同热解温度生物炭对 Cd(II) 的吸附特性[J]. 环境科学, 2014, **35**(12): 4735-4744.
- [29] Deng J H, Zhang X R, Zeng G M, *et al.* Simultaneous removal of Cd(II) and ionic dyes from aqueous solution using magnetic graphene oxide nanocomposite as an adsorbent [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **226**: 189-200.
- [30] Machida M, Fotoohi B, Amamo Y, *et al.* Cadmium(II) and lead(II) adsorption onto hetero-atom functional mesoporous silica and activated carbon[J]. Applied Surface Science, 2012, **258**(19): 7389-7394.
- [31] 郑蕾, 丁爱中, 王金生, 等. 不同组成活性污泥胞外聚合物吸附 Cd²⁺、Zn²⁺ 特征[J]. 环境科学, 2008, **29**(10): 2850-2855.
- [32] Luo C, Wei R Y, Guo D, *et al.* Adsorption behavior of MnO₂ functionalized multi-walled carbon nanotubes for the removal of cadmium from aqueous solutions [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **225**: 406-415.

CONTENTS

Temporal and Spatial Variation of Haze Pollution over China from 1960 to 2013	FU Chuan-bo, TANG Jia-xiang, DAN Li, <i>et al.</i> (3237)
Concentrations and Size Distributions of Water-soluble Inorganic Ions in Aerosol Particles in Taiyuan, Shanxi	WANG Lu, WEN Tian-xue, MIAO Hong-yan, <i>et al.</i> (3249)
Characteristics of the Size Distribution of Water Soluble Inorganic Ions During a Typical Haze Pollution in the Autumn in Shijiazhuang	LIU Jing-yun, LIU Zi-rui, WEN Tian-xue, <i>et al.</i> (3258)
Variation of Size Distribution and the Influencing Factors of Aerosol in Northern Suburbs of Nanjing	WU Dan, CAO Shuang, TANG Li-li, <i>et al.</i> (3268)
Characteristics of Black Carbon Aerosol and Influencing Factors in Northern Suburbs of Nanjing	XIAO Si-han, YU Xing-na, ZHU Bin, <i>et al.</i> (3280)
Characteristics of Speciated Atmospheric Mercury in Chongming Island, Shanghai	LI Shu, GAO Wei, WANG Shu-xiao, <i>et al.</i> (3290)
Total Gaseous Mercury and Mercury Emission from Natural Surface at One Typical Agricultural Region in Three Gorges Reservoir	WANG Yong-min, ZHAO Zheng, SUN Tao, <i>et al.</i> (3300)
Variation Characteristics and Sources Analysis of Atmospheric Volatile Organic Compounds in Changbai Mountain Station	WU Fang-kun, SUN Jie, YU Ye, <i>et al.</i> (3308)
Characterization of Particle Size Distributions of the No-organized Lead Emission for a Lead and Zinc Smelter	LIU Da-jun, WANG Jia-quan (3315)
Hydrochemical Characteristics and Sources of Ions in Precipitation at the East Qilian Mountains	JIA Wen-xiong, LI Zong-xing (3322)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Vanadium in Sediments of the Three Gorges Reservoir (Chongqing-Yichang Section)	GUO Wei, YIN Shu-hua, XU Jian-xin, <i>et al.</i> (3333)
Distributions of Arsenic Species in Different Eutrophic Waters of Lake Taihu and Their Relations to Environmental Factors	CHE Fei-fei, WANG Da-peng, ZHEN Zhuo, <i>et al.</i> (3340)
Spatial, Temporal Distribution Characteristics and Potential Risk of PPCPs in Surface Sediments from Taihu Lake	ZHANG Pan-wei, ZHOU Huai-dong, ZHAO Gao-feng, <i>et al.</i> (3348)
Distribution Characteristics and Source Identification of Organochlorine Pesticides in the Karst Groundwater System	ZHANG Mei, SUN Yu-chuan, XIE Zheng-lan, <i>et al.</i> (3356)
Comparison on the Hydrogeochemical Characteristics of Typical Karst Groundwater System in Southwest China, a Case of Qingmuguan and Laolongdong in Chongqing	ZHAN Zhao-jun, CHEN Feng, YANG Ping-heng, <i>et al.</i> (3365)
Fractions and Release Risk of Phosphorus in Surface Sediments of Three Headwater Streams with Different Styles of Water Supply	LI Ru-zhong, QIN Ru-bin, HUANG Qing-fei, <i>et al.</i> (3375)
Vertical Variation of Phosphorus Forms in Lake Dianchi and Contribution to Release	LI Le, WANG Sheng-rui, JIAO Li-xin, <i>et al.</i> (3384)
Analysis of Distribution Characteristics and Source of Dissolved Organic Matter from Zhoucun Reservoir in Summer Based on Fluorescence Spectroscopy and PARAFAC	HUANG Ting-lin, FANG Kai-kai, ZHANG Chun-hua, <i>et al.</i> (3394)
Absorption and Reflection Characteristics of Black Water Blooms in the Eutrophic Water	ZHANG Si-min, LI Yun-mei, WANG Qiao, <i>et al.</i> (3402)
Assessment of Ecosystem Health of Baogang Tailings Groundwater Based on Microbiome Index of Biotic Integrity (M-IBI)	AN Xin-li, CHEN Ting-ting, ZHAO Han, <i>et al.</i> (3413)
Relationship Between Landscape Pattern and Spatial Variation of Heavy Metals in Aquatic Sediments in Headwaters Area of Yuqiao Reservoir	WANG Zu-wei, WANG Yi-wei, HOU Ying-ying, <i>et al.</i> (3423)
Effect of Constructed Wetland Configuration on the Removal of Nitrogen Pollutants and Antibiotics in Aquaculture Wastewater	LIU Jia, YI Nai-kang, XIONG Yong-jiao, <i>et al.</i> (3430)
Effects of a Symbiotic Bacterium on the Accumulation and Transformation of Arsenate by <i>Chlorella salina</i>	XU Ping-ping, LIU Cong, WANG Ya, <i>et al.</i> (3438)
Effects of Nitrate in Water on the Growth of <i>Iris pseudacorus</i> L. and Its Adsorption Capacity of Nitrogen in a Simulated Experiment	WANG Bing, WEN Fen-xiang, XIAO Bo (3447)
Adsorption Behavior of <i>p</i> -hydroxy Biphenyl onto Sediment of the Yellow River in Lanzhou	ZHOU Qi, JIANG Yu-feng, SUN Hang, <i>et al.</i> (3453)
Enhanced Pollutants Removal in a Municipal Wastewater Treatment Plant with Multistage A/O Process	YIN Zi-hua, SHENG Xiao-lin, LIU Rui, <i>et al.</i> (3460)
Performance of Nanofiltration for Improving the Drinking Water Quality in a Water Supply Plant with Micropolluted Water Resource	WU Yu-chao, CHEN Li-jun, LAN Ya-qiong, <i>et al.</i> (3466)
Reaction Kinetics and Impacting Mechanism of Cr(VI) Removal in Fe ⁰ -PRB Systems	LU Xin, LI Miao, TANG Cui-mei, <i>et al.</i> (3473)
Adsorption Cd ²⁺ from Solution by EDTA-modified Silicate Nanoparticles	JIANG Shun-cheng, QIN Rui, LI Man-lin, <i>et al.</i> (3480)
Analysis and Characterization of Multi-modified Anodes via Nitric Acid and PPY/AQDS in Microbial Fuel Cells	SHEN Wei-hang, ZHU Neng-wu, YIN Fu-hua, <i>et al.</i> (3488)
Adsorption Characteristics of Phosphorus Wastewater on the Synthetic Ferrihydrate	CUI Meng-meng, WANG Dian-sheng, HUANG Tian-yin, <i>et al.</i> (3498)
Performance of Bio-zeolite Constructed Wetland in Dispersed Swine Wastewater Treatment	MOU Rui, SHEN Zhi-qiang, ZHOU Yue-xi, <i>et al.</i> (3508)
Polyhydroxyalkanoate (PHA) Synthesis by Glycerol-based Mixed Culture and Its Relation with Oxygen Uptake Rate (OUR)	LIU Dong, ZHANG Xiao-ting, ZHANG Dai-jun, <i>et al.</i> (3518)
Kinetics and Mechanistic Investigation of the Photocatalytic Degradation of Clothianidin	HU Qian, YANG Hai, SHI Ni, <i>et al.</i> (3524)
Impacts of Industrial Zone in Arid Area in Ningxia Province on the Accumulation of Heavy Metals in Agricultural Soils	WANG Mei-e, PENG Chi, CHEN Wei-ping (3532)
Pollution Characteristics and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Soils of a Large Steel enterprise in the North of China	DONG Jie, HUANG Ying, LI Yong-xia, <i>et al.</i> (3540)
Vertical Distribution of Heavy Metals and Its Response to Organic Carbon in Red Soil Profile	JIA Guang-mei, MA Ling-ling, XU Dian-dou, <i>et al.</i> (3547)
Provoking Effects of Exogenous Zn on Cadmium Accumulation in Rice	GU Jiao-feng, YANG Wen-tao, ZHOU Hang, <i>et al.</i> (3554)
Effect of Modified Biochars on Soil Cadmium Stabilization in Paddy Soil Suffered from Original or Exogenous Contamination	YANG Lan, LI Bing, WANG Chang-quan, <i>et al.</i> (3562)
Performance of Bioleaching Combined with Fenton-like Reaction in Heavy Metals Removal from Contaminated Soil	ZHOU Pu-xiong, YAN Xie, YU Zhen, <i>et al.</i> (3575)
Effect of Long-term Oil Contamination on the Microbial Molecular Ecological Networks in Saline-alkali soils	ZHAO Hui-hui, XIAO Xian, PEI Meng, <i>et al.</i> (3582)
Effect of Nitrogen Deposition on Soil Microbial Community Structure Determined with the PLFA Method Under the Masson Pine Forest from Mt. Jinyun, Chongqing	ZENG Qing-ping, HE Bing-hui (3590)
Fungal Community Structure of Different Degeneration <i>Deyeuxia angustifolia</i> Wetlands in Sanjiang Plain	SUI Xin, ZHANG Rong-tao, XU Nan, <i>et al.</i> (3598)
Short-term Effects of Nitrogen and Sulfate Addition on CH ₄ and CO ₂ Emissions in the Tidal Marsh of Min River Estuary	HU Min-jie, REN Peng, HUANG Jia-fang, <i>et al.</i> (3606)
Variation of Soil CO ₂ Flux and Environmental Factors Across Erosion-Deposition Sites Under Simulation Experiment	DU Lan-lan, WANG Zhi-qi, WANG Rui, <i>et al.</i> (3616)
Interannual Variations of Soil Respiration and Its Temperature Sensitivity in an Orchard in Jimci Region of Taiyuan City	YAN Jun-xia, HAO Zhong, JING Xue-kai, <i>et al.</i> (3625)
Influence of Biochar on Greenhouse Gases Emissions and Physico-chemical Properties of Loess Soil	WANG Yue-ling, GENG Zeng-chao, WANG Qiang, <i>et al.</i> (3634)
Effects of Elevated Ozone and Nitrogen Deposition on Photosynthetic Characteristics and biomass of <i>Populus cathayana</i>	XIN Yue, SHANG Bo, CHEN Xing-ling, <i>et al.</i> (3642)
Effects of Canopy Temperature on Carbon Dioxide Exchange of Winter Wheat in Taiyuan Basin	LI Hong-juan, YANG Yan, YAN Jun-xia (3650)
Composition and Evolution Characteristics of Dissolved Organic Matter During Composting Process	LI Dan, HE Xiao-song, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (3660)
Effects of Acidic and Basic Modification on Activated Carbon for Adsorption of Toluene	LIU Han-bing, YANG Bing, XUE Nan-dong (3670)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
赵进才 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年9月15日 第37卷 第9期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 9 Sep. 15, 2016

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易集团有限公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行